

**WEST**

Generate Collection

L17: Entry 8 of 8

File: JPAB

Oct 26, 1984

PUB-NO: JP359189113A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59189113 A

TITLE: PRODUCTION OF BLOCK COPOLYMER CONTAINING POLYVINYL ALCOHOL POLYMER AS COMPONENT

PUBN-DATE: October 26, 1984

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SATO, TOSHIAKI

YAMAUCHI, JUNNOSUKE

OKAYA, TAKUJI

US-CL-CURRENT: 525/59

INT-CL (IPC): C08F 293/00

## ABSTRACT:

PURPOSE: To facilitate the production of the titled block copolymer suitable as a dispersant or the like, by radical-polymerizing a radical-polymerizable monomer in the presence of a specified mercapto group-terminated polyvinyl alcohol polymer.

CONSTITUTION: A vinyl monomer based on a vinyl ester monomer (e.g., vinyl acetate) is polymerized in the presence of a thiol acid such as thiolacetic acid, and the polymer is saponified. In this manner, a mercapto group-terminated polyvinyl alcohol polymer represented by the general formula: P.SH [wherein P contains structural units of formulas I and II (wherein R1 is H or a 1~6 C hydrocarbon and R2 is H or a 1~20 C hydrocarbon) and the content of the unit of formula I is 100~50mol%] and having a degree of polymerization  $\leq 3,500$  is prepared. A radical-polymerizable monomer (e.g., acrylic acid) is radical-polymerized in the presence of the above produced polymer to obtain the titled block copolymer.

COPYRIGHT: (C) 1984, JPO&amp;Japio

⑬ 日本国特許庁 (JP)  
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開  
昭59-189113

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 293/00

識別記号

庁内整理番号  
7167-4J

⑰ 公開 昭和59年(1984)10月26日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑱ ポリビニルアルコール系重合体を一成分とする  
ブロック共重合体の製法

⑲ 特 願 昭58-62673  
⑳ 出 願 昭58(1983)4月8日  
㉑ 発 明 者 佐藤寿昭  
倉敷市酒津1660

㉒ 発 明 者 山内淳之介  
倉敷市酒津1652の2  
㉓ 発 明 者 岡谷卓司  
長岡京市梅ガ丘2の46  
㉔ 出 願 人 株式会社クラレ  
倉敷市酒津1621番地  
㉕ 代 理 人 弁理士 本多堅

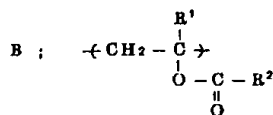
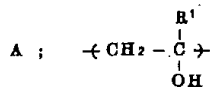
明 細 書

1. 発明の名称

ポリビニルアルコール系重合体を一成分とする  
ブロック共重合体の製法

2. 特許請求の範囲

- (1) 一般式 P-BH で表わされ、P は下記構造単位 A、B を含み、A の含量が 100~50 モル % で、その重合度が 3500 以下である末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体の存在下に、ラジカル重合可能なモノマーをラジカル重合することを特徴とするポリビニルアルコール系重合体を一成分とするブロック共重合体の製法。



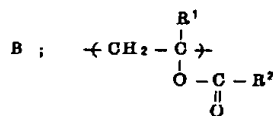
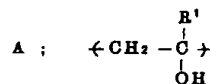
(ここに R<sup>1</sup>=H または炭素数 1 から 6 までの炭化水素をあらわし、R<sup>2</sup>=H または炭素数 1 から 20 までの炭化水素基をあらわす。)

ノマーをラジカル重合することを特徴とするポリビニルアルコール系重合体を一成分とするブロック共重合体の製法。

- (2) R<sup>1</sup>=H、R<sup>2</sup>=OH<sub>2</sub> である特許請求範囲第 1 項記載のブロック共重合体の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリビニルアルコール系重合体を一成分とするブロック共重合体の製法に関する。更に詳しくは、一般式 P-BH で表わされ、P は下記構造単位 A、B を含み、A の含量が 100~50 モル % で、その重合度が 3500 以下である末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体の存在下に、ラジカル重合可能なモノマーをラジカル重合することを特徴とするポリビニルアルコール系重合体を一成分とするブロック共重合体の製法。



(ここに  $R^1 = H$  または炭素数 1 から 6 までの炭化水素をあらわし、 $R^2 = H$  または炭素数 1 から 20 までの炭化水素をあらわす。)

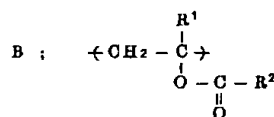
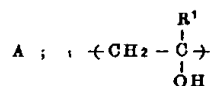
カル重合することと特徴とするポリビニルアルコール系重合体を一成分とするブロック共重合体の製法に関する。

性質の異なる重合体成分の結合からなるブロック共重合体は、共重合体成分の組合せの多様性に対応して種々の異なつた物性を有し、耐衝撃性樹脂、高分子乳化剤、分散剤等としての利用のほか、最近では膜材や医用材料としても注目を集めており、グラフト共重合体とともにその研究例は多岐にわたっている。

ポリビニルアルコール系重合体(以下 PVA 系重合体と略記)に関しては、PVA 系重合体を幹としたグラフト重合体については多くの研究、応用が行なわれているが、PVA 系重合体を一成分とするブロック共重合体については、ほとんどその例がない。しかし PVA 系重合体は周知の如く、水溶性高分子では数少ない結晶性高分子であり、

力学的、界面化学的性質がすぐれた水溶性高分子として賞用されているものであり、PVA 系重合体を一成分とするブロック共重合体は、PVA 系重合体の有するすぐれた性質を保持しつつ、新しい性質を付与した材料として期待されるものである。

本発明者らは、PVA 系重合体を一成分とするブロック共重合体の製造方法に関して鋭意検討した結果、一般式 P-BH で表わされ、P は下記構造単位 A、B を含み、A の含量が 100~50% で、その重合度が 3500 以下である末端にメルカプト基を有する PVA 系重合体の存在下に、ラジカル



(ここに  $R^1 = H$  または炭素数 1 から 6 までの炭)

(化水素基たとえばアルキル基をあらわし、 $R^2 = H$  または炭素数 1 から 20 までの炭化水素基たとえばアルキル基をあらわす。)

重合可能なモノマーをラジカル重合することによつて、PVA 系重合体を一成分とするブロック共重合体を製造できることを見出し、本発明を完成したものである。

本発明で使用される末端にメルカプト基を有する PVA 系重合体はチオール酸の存在下にビニルエステル類モノマーを主体とするビニルモノマーを重合して得たポリビニルエステル系重合体を常法によりけん化して得られるが、この製造方法については以下に詳述する。

まずここで使用するチオール酸は  $-COOH$  基を有する有機チオール酸を包含する。例えばチオール酢酸、チオールプロピオン酸、チオール酪酸、チオール吉草酸等があげられるが、中でもチオール酢酸が分解性もよく最も好ましい。

またビニルエステルはラジカル重合可能なビニルエステルであれば使用できる。例えばギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサテイツク酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等があげられるが、中でも酢酸ビニルが最も重合性がよく、好ましい。またこれらビニルエステルと共重合可能なモノマーを共存させ共重合することにもできる。例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、アクリル酸、メタクリル酸又はその塩あるいはこれらのアルキルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチル-(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン等があげられる。

チオール酸の存在下の酢酸ビニル等のビニルエステル類を主体とするビニルモノマーの重合はラジカル重合開始剤の存在下、塊状重合法、溶液重合法、パール重合法、乳化重合法などいずれの方

法、パール重合法、乳化重合法などいずれの方

法でも行なうことができるが、メタノールを溶媒とする溶液重合が工業的には最も有利である。重合中に存在させるチオール酸の重合系への添加量、添加方法には特に制限はなく、目的とするポリビニルエステル系重合体の物性値によつて適宜決定さるべきものである。重合方式としては回分式、半連続式、連続式等公知の方式を採用しうる。

ラジカル重合開始剤としては2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化カーボネート等公知のラジカル重合開始剤が使用できるが、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系開始剤が取扱いやすく好ましい。また放射線、電子線等も使用することができる。重合温度は使用する開始剤の種類により適当な温度を採用することが望ましいが、通常30~90℃の範囲から選ばれる。所定時間重合した後未重合のビニルエステル類を通常の方法で除去することにより末端にチオール酸エステル基を有するポリビニルエステル系重合体がえられる。

このようにして得られたポリビニルエステル系

重合体は常法によりけん化されるが、通常共重合体をアルコール溶液とりわけメタノール溶液として実施するのが有利である。アルコールは無水物のみならず少量の含水系のものも目的に応じて用いられ、また酢酸メチル、酢酸エチルなどの有機溶媒を任意に含有せしめてもよい。けん化温度は通常10~70℃の範囲から選ばれる。けん化触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチレート、カリウムメチレート等のアルカリ性触媒が好ましく、該触媒の使用量はけん化度の大小および水分量等により適宜決められるが、ビニルエステル単位に対しモル比で0.001以上、好ましくは0.002以上用いることが望ましい。一方アルカリ量が多くなりすぎると残存アルカリをポリマー中より除去することが困難となり、ポリマーが着色する等好ましくなく、モル比で0.2以下にすることが望ましい。なおポリビニルエステル系重合体中にカルボキシ基やそのエステル基等アルカリ触媒と反応し、アルカリを消費する成分が共重合含有されている場合、その分量を加

えた量のアルカリ触媒を使用する必要がある。このけん化反応により末端にチオール酸エステル基を有するポリビニルエステル系重合体の末端のチオール酸エステルと主鎖のビニルエステル結合がけん化され、ポリマー末端はメルカプト基に、主鎖はビニルアルコールになるが、主鎖のビニルエステル単位のけん化度は使用目的に応じて変えられる。けん化反応後析出した重合体は例えばメタノールで洗浄する等公知の方法で精製し、残存アルカリ、酢酸<sup>10</sup>アルカリ金属塩等の不純物を除去して乾燥することにより通常白色粉末として与えることができる。

以上本発明で使用する末端にメルカプト基を有するPVA系重合体の製造方法について述べたが、このPVA系重合体の重合度は3500以下、好ましくは2000以下、さらに好ましくは1000以下である。またAの含量は50~100モル%、さらに水溶性の点からは70モル%以上が好ましい。

次に本発明の末端にメルカプト基を有するPVA

A系重合体の存在下にラジカル重合を行なう方法について述べる。

本発明の目的を達成するための重合方法としては、通常公知の方法、たとえばバルク重合、溶液重合、ペース重合、および乳化重合などが採用されうるが、PVA系重合体を溶解しうる溶剤、たとえば水やジメチルスルホキシドを主体とする媒体中で重合を行なうのが、好ましい。また重合プロセスとしては回分法、半回分法、連続法のいづれも採用することができる。

本発明のブロック共重合体を得るためのラジカル重合は、通常のラジカル重合開始剤、たとえば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の中から重合系に合つたものを使用し、行なうことによつて達成されるが、水系での重合の場合、PVA末端のメルカプト基と臭素酸カリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の酸化剤による

レドックス開始も可能であり、この中でも臭素酸カリウムは、通常の重合条件下では単独ではラジカルを発生せず、PVA末端のメルカプト基とのレドックス反応によつてのみ分解、ラジカルを発生することから、本発明のブロック共重合体を合成する上で特に好ましい開始剤である。

本発明の末端にメルカプト基を有するPVA系重合体の存在下にラジカル重合を行なうに際し、重合系が酸性であることが重要であり、望ましい。これはメルカプト基が塩基性下においては、モノマーの二重結合へイオンの付加、消失する速度が大きく、重合効率が著しく低下するためであり、水系の重合であれば、全ての重合操作をpH 4以下で実施することが望ましい。

本発明のPVA系重合体を一成分とするブロック共重合体の他成分をなす重合体は、ラジカル重合可能なモノマーの単独重合体あるいはランダム共重合体によつて構成され、組成、分子量、分子量分布等には特に制限はないが、PVA系重合体と他成分重合体の重量比は、好ましくは(他成分

重合体重量)/(PVA系重合体重量)=0.1~2.0であり、更に好ましくは(他成分重合体重量)/(PVA系重合体重量)=0.5~1.0である。

本発明においてラジカル(共)重合可能なモノマーとしては、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン、塩化ビニル、フッ化ビニル、ビニリデンクロリド、ビニリデンフルオライドなどのハロゲン化オレフィン、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチツク酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸、メタクリル酸およびそのエステルであるアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルおよびこれらの四級化物、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロ

ールアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩のアクリルアミド系モノマー、スチレン、α-メチルスチレン、p-スチレンスルホン酸およびそのナトリウム、カリウム塩等のスチレン系モノマー、その他N-ビニルピロリドン等があげられる。

本発明のPVA系重合体を一成分とするブロック共重合体の製造方法は、きわめて広範囲の性質を有するPVA系重合体を一成分とするブロック共重合体の製造方法を提供するもので、末端にメルカプト基を有するPVAの重合度、けん化度、あるいは共重合体の場合の組成を変化させることと、他成分の重合体の組成、分子量をラジカル重合可能なモノマー群から任意に選択し組合せることにより達成される。たとえば他成分重合体を与えるモノマーとしてアクリル酸、アクリルアミド、メタクリル酸、ジメチルアミノエチルやp-スチレンスルホン酸ナトリウムのような水溶性重合体を与えるモノマーを使用すれば得られるPVA系

ブロック共重合体は水溶性であり、水系で重合を実施すれば、重合後そのままブロック共重合体の水溶液として使用できる。またアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等の重合体が水に不溶である場合には、水系で重合を実施すると条件にもよるが、エマルジョン状となり、これも重合後そのまま使用できる。

本発明の製造方法の更なる特徴は、本発明の方法によれば、耐アルカリ性のないポリビニルエステル類やポリアクリル酸エステル類とPVA系重合体のブロック共重合体を得られる点にある。PVA系重合体を一成分とするブロック共重合体は、ポリビニルエステル系重合体を一成分とするブロック共重合体をけん化することによつても得られるが、他成分重合体が耐アルカリ性のない上述したようなポリビニルエステル類やポリアクリル酸エステル類の場合には、けん化工程でこれらの重合体も加水分解を受け、目的とするブロック共重合体は得られない。

本発明で得られるPVA系重合体を一成分とす

るブロック共重合体は、前述したような広範囲な性質を有するものであり、さらに重合体のブレンド物とは異なる性質、たとえばブロック共重合体の一方の成分の重合体と他方の成分の重合体の相溶性が良好であるなどの性質を有しているので、各種の用途に応用可能である。たとえば紙の内添サイズ剤、紙表面サイジング剤、紙コーティング剤、繊維製品用サイズ剤、経糸糊剤、繊維加工剤、塗料、グラスファイバーのコーティング剤、金属の表面コート剤、防蝕剤等の被覆剤関係、木材、紙、アルミ箔、プラスチック等の接層剤、不織布バインダー、繊維状バインダー、石膏ボードおよび繊維板等の建材用バインダー、各種エマルジョン系接層剤の増粘剤、尿素樹脂系接層剤用添加剤、セメント、モルタル用またはセラミックスなどの無機物バインダーまたは添加剤、ホットメルト型接層剤、感圧接層剤等の各種接層剤関係、エチレン、スチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸エステル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル等のエチレン系不飽和単量体およびブタジ

エン系単量体などの乳化重合用分散剤、塗料、接層剤等の顔料分散安定剤、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、(メタ)アクリル酸エステル、酢酸ビニル等の各種エチレン性不飽和単量体の懸濁重合用分散安定剤、繊維、フィルム、シート、パイプ、チューブ、水溶性繊維、暫定皮膜等の成型物関係、疎水性樹脂への親水性付与剤、複合繊維、フィルムその他成型物用添加剤等の合成樹脂用ブレンド剤関係、土質改良剤、土質安定剤、感光性樹脂用途など広範囲な用途に応用可能である。

以下に実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによつて何等限定されるものではない。なお実施例中、部および％はいづれも重量基準を意味する。

(末端にメルカプト基を有するPVA系重合体の合成)

(No 1)

酢酸ビニル(以下VAcと略記)2400部、メタノール580部およびチオール酢酸0.93部を反応容器にとり、内部を充分に窒素置換した後外温

を65℃にあげ、内温が60℃に達したところで、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.868部を含むメタノール20部を加えた。直ちにチオール酢酸17.4部を含むメタノール溶液60部を5時間にわたつて均一に加えた。5時間後の重合率は50.4%であつた。5時間後に容器を冷却し、減圧下に残留するVAcをメタノールとともに系外へ追出す操作をメタノールを追加しながら行ない、PVAcのメタノール溶液を得た。(濃度64.5%)このメタノール溶液の一部をとり、PVAc濃度50%、 $[\text{NaOH}]/(\text{VAc}) = 0.05$ (モル比)となるようにNaOHのメタノール溶液を加え、40℃でけん化してPVAとした。このPVAをメタノールによるソックスレー洗浄によつて精製した後水中30℃で $[\eta]$ を測定し、 $[\eta] = 7.51 \times 10^{-3} \times \bar{P}^{0.64}$ で重合度を計算したところ130であり、けん化度を測定すると98.6%であつた。

次にこの精製PVAを用いて、PVA中に含まれるメルカプト基量をヨウ素酸化による方法で求めたところ、 $1.87 \times 10^4$ 当量/g-PVAのメルカプ

ト基の存在が確認された。

(No 2)、(No 3)

No 1と同様の方法でチオール酢酸の量を変えて重合し、けん化して末端にメルカプト基を有するPVA系重合体を得た。重合条件、結果を表1に示す。

表 1

PVA No	チオール酢酸(部)		PVAの性質		
	初期	連続	けん化度 (モル%)	$[\text{SH}]$ (当量/g)	重合度
No 2	0.45	8.41	98.7	$1.30 \times 10^4$	250
No 3	0.29	5.40	99.0	$9.08 \times 10^5$	412

(けん化時のPVAc濃度は40%)

(No 4)

No 2で重合して得たPVAcのメタノール溶液の一部をとり、PVAc濃度40%、 $[\text{NaOH}]/(\text{VAc}) = 0.010$ (モル比)、40℃の条件下でけん化し、部分けん化物を得た。<sup>20-50</sup>表2にまとめた。

表 2

PVA No.	けん化度(モル%)	[8H] (当量/g)	重合度
No. 4	86.5	$1.35 \times 10^{-4}$	240

## 実施例 1

No. 1 の PVA 10 部に蒸留水 110 部を加え、95℃でPVAを溶解し、窒素流下に30℃まで冷却し、あらかじめ窒素置換したアクリル酸10部を加えた。次に臭素酸カリウム0.32部を窒素置換した蒸留水10部に溶解した水溶液を全量添加し、50℃で重合を開始させた。2時間で重合は完了し、重合率は100.1%、固形分濃度は14.4%のPVA-ポリアクリル酸のブロック共重合体水溶液が得られた。

## 実施例 2

No. 3 の PVA 10 部に蒸留水 108 部を加え、95℃でPVAを溶解し、窒素流下に室温まで冷却し、あらかじめ窒素置換したアクリル酸10部を加えた。次に60℃に昇温し、臭素酸カリウム0.152部を窒素置換した蒸留水12部に溶解した

水溶液の添加を開始し、重合をはじめた。臭素酸カリウム水溶液の添加は2ml/5分の速度で30分間均一に実施した。1時間で重合は完了し、重合率101.4%、固形分濃度14.9%のPVA-ポリアクリル酸のブロック共重合体水溶液が得られた。

## 実施例 3

No. 2 の PVA 10 部に蒸留水 108 部を加え、95℃でPVAを溶解し、室温まで冷却した。N/2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を加えてpH=3に調整し、アクリルアミド10部を加え、溶解させたのち、窒素置換をして60℃に昇温した。そこで臭素酸カリウム0.217gを窒素置換した蒸留水に溶解した水溶液の添加を開始し、重合をはじめた。臭素酸カリウム水溶液の添加は2ml/5分の速度で、30分間均一に実施した。90分で重合は完了し、重合率101.7%、固形分濃度14.5%のPVA-ポリアクリルアミドのブロック共重合体水溶液が得られた。

実施例3で得られたPVA-ポリアクリルアミドのブロック共重合体の5%水溶液を流延してフィルムとした。一方このブロック共重合体と同一組

成のPVAとポリアクリルアミドの5%水溶液を調整し、流延してフィルムとした。ブロック共重合体からのフィルムは透明均一であつたが、混合物からのフィルムは白濁し、相分離が認められた。  
実施例4~7

実施例3と同様な方法でPVAを一成分とするブロック共重合体を合成した。重合条件、結果を表3にまとめて示す。

表 3

実施例	水	PVA		モノマー		KBrO <sub>3</sub>		重合結果		
		No.	量	種類	量	量	添加時間(分)	時間(hr)	重合率(%)	固形分(%)
4	120	2	10	DMA	10	0.217	60	1.5	99.5	14.1
5	120	2	10	EA (AA)	9.5 0.5	0.217	60	1.5	96.8	13.9
6	120	3	10	VAo	10	0.152	60	2.0	100.2	14.3
7	120	1	10	St	10	0.320	60	2.0	98.5	14.0

DMA: N,N-ジメチルアクリルアミド

EA: アクリル酸エチル

AA: アクリル酸

VAo: 酢酸ビニル

St: スチレン

実施例4で得られたPVA-ポリN,N-ジメチルアクリルアミドのブロック共重合体の5%水溶液を流延してフィルムとした。一方このブロック共重合体と同一組成のPVAとポリN,N-ジメチルアクリルアミドの5%水溶液を調整し、流延してフィルムとした。ブロック共重合体からのフィルムは透明均一であつたが、混合物からのフィルムは白濁し、相分離が認められた。

## 実施例 8

No. 3 の PVA 10 部に蒸留水 110 部を加え、95℃でPVAを溶解し、室温まで冷却した。N/2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を加えてpH=3に調整し、アクリルアミド10部を加え溶解させたのち、窒素置換をして60℃に昇温した。そこで過硫酸カリウム0.2gを窒素置換した蒸留水に溶解した水溶液を全量添加し、重合をはじめた。重合は2時間で終了し、重合率99.7%、固形分濃度14.5%のPVA-ポリアクリルアミドのブロック共重合体水溶液が得られた。

実施例8で得られたPVA-ポリアクリルアミ

ドのブロック共重合体の5%水溶液を流延してフィルムとした。一方このブロック共重合体と同一組成のPVAとポリアクリルアミドの5%水溶液を調整し、流延してフィルムとした。ブロック共重合体からのフィルムは透明均一であつたが、混合物からのフィルムは白濁し、相分離が認められた。

## 実施例9

実施例8と同様にしてモノマーをアクリル酸メチルに変えて重合した。重合は2時間で終了し、重合率99.6%、固形分濃度14.3%のPVA-ポリアクリル酸メチルのブロック共重合体がエマルジョンとして得られた。

## 実施例10

No1のPVAの30%水溶液1.0部に蒸留水43部を加えて溶解させた後、 $N/2-H_2SO_4$ で $pH \approx 5$ に調節し、メタノール40部、メタクリル酸メチル17部を加え、窒素置換を行なつた。次に65°Cまで昇温し、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.034部を窒素置換したメタノール10部に溶

解した開始剤を添加し、重合を開始した。6時間重合後の重合率は98%で、PVA-ポリメタクリル酸メチルのブロック共重合体がエマルジョン、一部沈殿の形で得られた。

## 実施例11

No4のPVAを使用する以外は実施例2と全く同様にして重合した。重合率100.5%、固形分濃度14.7%のPVA-ポリアクリル酸のブロック共重合体水溶液が得られた。

特許出願人 株式会社 クラレ  
代理人 井理士 本多 堅